



①9 **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Off nlegungsschrift**
⑩ **DE 101 27 199 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁷:
C 01 B 3/34

②1 Aktenzeichen: 101 27 199.9
②2 Anmeldetag: 5. 6. 2001
④3 Offenlegungstag: 14. 2. 2002

①

DE 101 27 199 A 1

③0 Unionspriorität:
09/626553 27. 07. 2000 US
⑦1 Anmelder:
General Motors Corporation, Detroit, Mich., US
⑦4 Vertreter:
Manitz, Finsterwald & Partner GbR, 80336 München

⑦2 Erfinder:
Borup, Rodney L., Los Alamos, New Mexico, US;
Pettit, William H., Rochester, New York, US

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Verfahren zum Betrieb eines Brennstoffprozessors, der Partialoxidation und Dampfreformierung kombiniert

⑤7 Bei einem Aspekt sieht die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Betrieb eines Brennstoffzellensystems vor. Das System umfaßt eine Reaktor mit einem oder mehreren katalytischen Betten und wird mit einem Kohlenwasserstoff-Brennstoff zusammen mit Luft und Dampf beschickt. Wenn mehr als ein katalytisches Bett vorhanden ist, werden derartige katalysierte Betten vorzugsweise nacheinander angeordnet, so daß der Auslaß von einem Bett in den Einlaß des nächsten Bettes führt. Die katalytischen Betten befinden sich in Bereichen, an denen Reaktionen unter dem Kohlenwasserstoff, Luft und Dampf innerhalb des Reaktors katalysiert werden. Das Verfahren umfaßt die Lieferung eines Stromes einer Mischung aus Brennstoff und Luft an den Reaktor, die mager ist. Die Mischung ist dann mager, wenn sie eine Überschußmenge an Sauerstoff relativ zu der stöchiometrischen Menge besitzt, die zur Reaktion mit dem Brennstoff erforderlich ist. Die Reaktionen, die mit der mageren Mischung erfolgen, erwärmt den Reaktor. Wenn mehr als ein katalytisches Bett vorhanden ist, können die heißen Gase, die von einem katalytischen Bett erzeugt werden, dazu verwendet werden, andere katalytische Betten zu erwärmen. Nach einer ausreichenden Erwärmung des Reaktors durch die magere Mischung wird ein brennstoffreicher Strom an den Reaktor geführt. Diese brennstoffreiche Mischung umfaßt Brennstoff, Luft und Wasser in der Form von Dampf. Die Mischung ist dann reich, wenn Brennstoff in einer Überschußmenge relativ zu ...

DE 101 27 199 A 1

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zum Betrieb eines Brennstoffprozessors, der Partialoxidation und Dampfreformierung kombiniert.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Brennstoffzellen sind bei vielen Anwendungen als Energiequelle verwendet worden. Brennstoffzellen sind auch zur Verwendung bei elektrischen Fahrzeugantriebsanlagen vorgeschlagen worden, um Verbrennungsmotoren zu ersetzen. Bei Brennstoffzellen vom Typ mit Protonenaustauschmembran (PEM) wird Wasserstoff an die Anode der Brennstoffzelle und Sauerstoff als das Oxidationsmittel an die Kathode geliefert. PEM-Brennstoffzellen umfassen eine "Membranelektrodenanordnung" (MEA) mit einem dünnen protonendurchlässigen, nicht elektrisch leitfähigen Festpolymerelektrolyten, der die Anode auf einer seiner Seiten und die Kathode auf der gegenüberliegenden Seite aufweist. Die MEA ist zwischen einem Paar elektrisch leitfähiger Elemente schichtartig angeordnet, die (1) als Stromkollektoren für die Anode und Kathode dienen und (2) geeignete Kanäle und/oder Öffnungen darin zur Verteilung der gasförmigen Reaktanden der Brennstoffzelle über die Oberflächen der jeweiligen Anoden- und Kathodenkatalysatoren enthalten. Eine typische PEM-Brennstoffzelle und ihre Membranelektrodenanordnung (MEA) sind in den U.S. Patenten mit den Nr. 5,272,017 und 5,316,871 beschrieben, die am 21. Dezember 1993 bzw. 31. Mai 1994 eingereicht wurden und auf die General Motors Corporation übertragen sind, die auch Anmelder der vorliegenden Erfindung ist, wobei als Erfinder Swathirajan et al. genannt ist. Eine Vielzahl einzelner Zellen sind üblicherweise miteinander gebündelt, um einen PEM-Brennstoffzellenstapel zu bilden. Der Begriff Brennstoffzelle wird typischerweise dazu verwendet, entweder eine einzelne Zelle oder eine Vielzahl von Zellen (Stapel) abhängig vom Zusammenhang zu bezeichnen. Eine Gruppe von Zellen innerhalb des Stapels ist als ein Cluster bezeichnet. Typische Anordnungen mehrfacher Zellen in einem Stapel sind in dem U.S. Patent Nr. 5,763,113 beschrieben, das der General Motors Corporation übertragen ist.

[0003] Bei PEM-Brennstoffzellen ist Wasserstoff (H_2) der Anodenreaktant (d. h. Brennstoff) und Sauerstoff ist der Kathodenreaktant (d. h. Oxidationsmittel). Der Sauerstoff kann entweder in reiner Form (O_2) oder als Luft (eine Mischung hauptsächlich mit O_2 und N_2) vorliegen. Die Festpolymer-elektrolyte bestehen typischerweise aus Ionentauscherharzen, wie beispielsweise perfluorierter Sulfonsäure. Die Anode/Kathode umfaßt typischerweise fein unterteilte katalytische Partikel, die oftmals auf Kohlenstoffpartikeln getragen und mit einem protonenleitfähigen Harz gemischt sind. Die katalytischen Partikel sind typischerweise teure Edelmetallpartikel. Diese Membranelektrodenanordnungen, die die mit Katalysator versehenen Elektroden umfassen, sind relativ teuer herzustellen und erfordern gewisse gesteuerte Bedingungen, um deren Verschlechterung zu verhindern.

[0004] Bei Fahrzeuganwendungen ist es erwünscht, einen flüssigen Brennstoff, wie beispielsweise Methanol ($MeOH$), Benzin, Diesel und dergleichen als Quelle für Wasserstoff für die Brennstoffzelle zu verwenden. Derartige flüssige Brennstoffe für das Fahrzeug sind leicht an Bord zu speichern, und es besteht eine breite Infrastruktur zur Lieferung flüssiger Brennstoffe. Jedoch müssen derartige Brennstoffe aufgespalten werden, um deren Wasserstoffgehalt zur Beschickung der Brennstoffzelle freizugeben. Die Aufspal-

tungsreaktion wird innerhalb des Primärreaktors des Brennstoffprozessors erreicht. Der Primärreaktor weist eine Katalysatormasse auf und erzielt ein Reformatgas, das hauptsächlich Wasserstoff und Kohlendioxid umfaßt. Ein herkömmlicher beispielhafter Prozeß ist der Dampf-Methanol-Reformationsprozeß, wobei Methanol und Wasser (als Dampf) idealerweise dazu reagiert werden, um Wasserstoff und Kohlendioxid gemäß dieser Reaktion: $CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 3H_2$ zu erzeugen.

[0005] Brennstoffzellensysteme, die einen Kohlenwasserstoffbrennstoff verarbeiten, um ein wasserstoffreiches Reformat zum Verbrauch durch PEM-Brennstoffzellen zu erzeugen, sind bekannt und in der ebenfalls anhängigen U.S. Patentanmeldung mit der Seriennummer 08/975,422, die im November 1997 eingereicht wurde, dem U.S. Patent mit der Nr. 6,077,620, das am 20. Juni 2000 im Namen von William Pettit eingereicht wurde, und der U.S. Seriennummer 09/187,125, Glenn W. Skala et al., die am 5. November 1998 eingereicht wurde, beschrieben, wobei jede derselben an die General Motors Corporation übertragen ist, die auch Anmelder der vorliegenden Erfindung ist. Das U.S. Patent Nr. 4,650,722, das am 17. März 1987 eingereicht von Vanderborgh et al. wurde, beschreibt einen Brennstoffprozessor mit einer Katalysatorkammer, die von einer Brennkammer umgeben ist. Die Brennkammer steht in indirekter Wärmeübertragungsbeziehung zu der Katalysatorkammer, und der Kohlenwasserstoff wird in Anwesenheit des Katalysators reformiert.

[0006] Die indirekte Wärmeübertragungsanordnung zwischen der Brennkammer und der Katalysatorkammer hat eine erhebliche Zeitdauer zur Folge, die erforderlich ist, um das Katalysatorbett auf eine Temperatur zu erwärmen, die zur Brennstoffreformierung geeignet ist. Oftmals ist ein Katalysatorregenerationszyklus erforderlich, um die Eigenschaften des Katalysators nach Reformierungsperioden wiederherzustellen. Daher besteht Bedarf an einem Verfahren, das eine schnelle Erwärmung der Katalysatorbetten und eine rechtzeitige Regenerierung derartiger Betten in einem Reformator vorsieht.

Zusammenfassung der Erfindung

[0007] Bei einem Aspekt sieht die Erfindung ein Verfahren zum Betrieb eines Brennstoffzellensystemes vor. Das System umfaßt einen Reaktor mit einem oder mehreren katalytischen Betten und wird mit einem Kohlenwasserstoff-Brennstoff zusammen mit Luft und Dampf beschickt. Wenn mehr als ein katalytisches Bett vorhanden ist, sind derartige katalytische Betten vorzugsweise nacheinander angeordnet, so daß der Auslaß von einem Bett in den Einlaß des nächsten Bettes führt. Die katalytischen Betten befinden sich in Bereichen, in denen Reaktionen unter dem Kohlenwasserstoff, der Luft und dem Dampf innerhalb des Reaktors katalysiert werden. Das Verfahren umfaßt eine Lieferung eines Stromes einer Mischung aus Brennstoff und Luft an den Reaktor, die mager ist. Die Mischung ist dann mager, wenn sie eine Überschußmenge an Sauerstoff relativ zu der stöchiometrischen Menge aufweist, die für eine Reaktion mit dem Brennstoff erforderlich ist. Die Reaktionen, die mit der mageren Mischung erfolgen, erwärmen den Reaktor. Wenn mehr als ein katalytisches Bett vorgesehen ist, können die heißen Gase, die von einem katalytischen Bett erzeugt werden, dazu verwendet werden, andere oder nachfolgende katalytische Betten zu erwärmen. Wenn ein einzelnes Bett verwendet wird, erwärmen die heißen Gase, die an einem oberstromigen Ende des Bettes erzeugt werden, den unterstromigen Abschnitt/die unterstromigen Abschnitte des Bettes. Nach einer ausreichenden Erwärmung des Reaktors durch

die magere Mischung wird ein brennstoffreicher Strom an den Reaktor geführt. Diese brennstoffreiche Mischung umfaßt Brennstoff, Luft und Wasser in der Form von Dampf. Die Mischung ist dann reich, wenn Brennstoff in einer Überschußmenge relativ zu der Menge an Sauerstoff für eine stöchiometrische Reaktion zugeführt wird. Die Reaktionen des brennstoffreichen Stromes erzeugen ein Produkt, das Wasserstoff (H_2) umfaßt. Andere typische Komponenten des Produktstromes sind Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Stickstoff, Wasser und Methan.

[0008] Bei einem anderen Aspekt wird nach der mageren Mischung aus Brennstoff und Luft ein Dampfstrom an den Reaktor geführt, um den Reaktor zu spülen. Nach der Spülung wird eine brennstoffreiche Mischung aus Brennstoff und Luft an den Reaktor zusammen mit Dampf zugeführt. Bei einem bevorzugten Aspekt erfolgt in dem ersten katalytischen Bett eine selektive (bevorzugte) Oxidation des Brennstoffes mit Sauerstoff in der Brennstoff/Luft-Mischung. Das zweite katalytische Bett sieht eine weitere Reaktion vor und katalysiert die Produkte von dem ersten katalytischen Bett mit Dampf selektiv (bevorzugt) zur Erzeugung eines Produktes, das Wasserstoff und andere Komponenten umfaßt. In dem Fall, wenn ein einzelnes Bett verwendet wird, erfolgen in demselben Bett drei Hauptreaktionen: Partialoxidation, Dampfreformierung und Hochtemperatur-Shift. Die Bereiche des Bettes, über denen derartige Reaktionen erfolgen, überlappen sich typischerweise und ändern sich mit sich ändernden Leistungspegeln.

[0009] Einer der Vorteile dieses Verfahrens besteht darin, eine Kohlenstoffbildung zu verhindern oder zu verringern. Eine Kohlenstoffbildung neigt dazu, den Katalysator an den katalytischen Betten zu schädigen und die Lebensdauer des Reaktors zu verringern. Eine Kohlenstoffbildung verstopft auch den Reaktor und verringert eine Strömung durch eines oder mehrere der katalytischen Betten.

Zeichnungskurzbeschreibung

[0010] Die verschiedenen Merkmale, Vorteile und anderen Verwendungen der vorliegenden Erfindung werden durch die folgende Beschreibung unter Bezugnahme auf die begleitenden Zeichnungen offensichtlich, in welchen:

[0011] Fig. 1 ein Flußdiagramm ist, das eine Brennstoffzellenvorrichtung darstellt, die einen autothermen Reformer umfaßt, der gemäß der Erfindung aufgebaut und betrieben ist;

[0012] Fig. 2 eine Seitenansicht im Schnitt eines autothermen Reformers gemäß der Erfindung ist;

[0013] Fig. 3 ein Diagramm ist, das Kurven umfaßt, die eine Kohlenstoffbildung als Funktion des Dampf/Kohlenstoff-Verhältnisses zeigen, wobei dies Kohlenstoffbildungsprobleme zeigt, die bei der Startphase herkömmlicher Reformer auftreten;

[0014] Fig. 4 ein Diagramm ist, das Kurven umfaßt, die einen mageren Start des Partialoxidationsreaktorabschnittes des autothermen Reformers unter Verwendung magerer Bedingungen mit einem Molverhältnis von Sauerstoff zu Kohlenstoff ($O : C$) von 10 : 1 zur Vorerwärmung des Partialoxidationskatalysators auf eine geeignete Temperatur zeigen;

[0015] Fig. 5 ein Diagramm ist, das Kurven umfaßt, die einen mageren Start des Partialoxidationsreaktors unter Verwendung eines elektrischen Heizers zeigen, um Einlaßgase für das magere Start- bzw. Anspring-Verfahren der Erfindung zu erwärmen;

[0016] Fig. 6 ein Diagramm ist, das Kurven umfaßt, die einen Betrieb des POX von einem anfänglichen Start in dem an Brennstoff mageren Zustand und einen Übergang zu dem an Brennstoff reichen Betrieb während des normalen Be-

triebsmodus eines Brennstoffzellensystemes zeigen.

Detaillierte Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen

[0017] Ein bevorzugtes System zur Umwandlung von Kohlenwasserstoffen, wie beispielsweise Benzin, in einen wasserstoffreichen Strom, ist in Fig. 1 gezeigt. Ein Brennstofftank 2 liefert flüssigen Brennstoff bei Umgebungstemperatur, wie beispielsweise Benzin, an das Brennstoffzellensystem durch eine Brennstofflieferleitung 4, die flüssigen Brennstoff an einen erwärmten Verdampfer 18 liefert, an dem der flüssige Brennstoff in ein Gas umgewandelt wird. Der Brennstofftank 2 liefert auch Brennstoff an einen Brenner über Leitung 3. Zusätzlich wird Brennstoff von dem Brennstofftank 2 durch einen Verdampfer 18 und Leitung 42 an einen autothermen Reformer 40 geliefert. Bei einer anderen Ausführungsform wird flüssiger Brennstoff durch Leitung 5 an das Brennstoffzellensystem geliefert.

[0018] Wasser von dem Tank 26 wird auch in den Verdampfer 18 geliefert. Der Heizer/Verdampfer 18 bewirkt, daß sowohl Brennstoff als auch Wasser darin verdampft werden, und liefert sowohl Dampf als auch Brennstoffdampf an den autothermen Reformer 40 über Leitung 42. Die Temperatur der Dampf/Brennstoff-Mischung liegt zwischen etwa 100°C und 600°C. Bei einer anderen Ausführungsform sind die Wasser- und Brennstoffverdampfer getrennt.

[0019] Bei dem beispielhaften und bevorzugten autothermen Reformer 40 wird der feuchte Brennstoff und Wasserdampf mit Luft von Leitung 44 gemischt und läuft nachfolgend durch zwei Reaktionsabschnitte. Ein erster Abschnitt ist als ein Partialoxidationsabschnitt (POX-Abschnitt) bezeichnet. Der zweite Abschnitt ist als Dampfreformierungsabschnitt (SR-Abschnitt) bezeichnet. Es sei angemerkt, daß eine gewisse Überlappung bei dem Typ von Reaktionen erfolgt, die in den POX- und SR-Abschnitten auftreten. POX umfaßt eine vorherrschende Reaktion zwischen Brennstoff und Luft, und SR umfaßt eine vorherrschende Reaktion zwischen Brennstoff und Wasser. Die Erfindung ist hier unter Bezugnahme auf diese vorherrschenden Reaktionen beschrieben, jedoch sei zu verstehen, daß, da Brennstoff, Wasser (Dampf) und Luft gemeinsam hinzugefügt werden, der POX und der SR kombiniert als ein autothermer Reaktor arbeiten. Bei einem autothermen Reaktor sind die vorherrschenden POX-Reaktionen exotherm und die vorherrschenden SR-Reaktionen endotherm, so daß so viel wie möglich oder die gesamte Wärme, die in dem POX erzeugt wird, in den SR übertragen wird. In dem POX-Abschnitt reagiert der Brennstoff exotherm mit einer unterstöchiometrischen Menge an Luft, um Kohlenmonoxid, Wasserstoff und niedrigere Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Methan zu erzeugen. Die Reaktion in dem POX-Abschnitt ist brennstoffreich. Die heißen POX-Reaktionsprodukte gelangen zusammen mit dem Dampf, der mit dem Brennstoff eingeführt wird, in den SR-Abschnitt, in welchem die niedrigeren Kohlenwasserstoffe mit Dampf reagieren, um ein Reformatgas zu erzeugen, das grundsätzlich Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Wasserstoff, Stickstoff, Wasser und Methan umfaßt. Die Dampfreformierungsreaktion ist endotherm. Wärme, die für diese endotherme Reaktion erforderlich ist, wird von der Wärme geliefert, die durch die exotherme POX-Reaktion erzeugt wird, und wird durch den Abfluß des POX-Abschnittes vorwärts in den SR-Abschnitt getragen. Reformat verläßt den Reformer 40 über Leitung 46 und wird durch Wärmetauscher 48 gekühlt. Der Wärmetauscher 48 vorerwärmt gleichzeitig die Luft, die über Leitungen 44 geliefert wird, um erwärmte Luft in Leitung 56 vorzusehen,

die in den autothermen Reaktor 40 zugeführt wird. Reformmat, das den Wärmetauscher 48 verläßt, tritt in einen katalytischen Wasser-Gas-Shift-Reaktor 50 ein und reagiert darin mit Dampf, der durch Leitung 49 geliefert wird, um Kohlendioxid und Wasserstoff von dem Kohlenmonoxid und Wasser zu erzeugen. Hierbei betrifft der Begriff Reformer 40 einen autothermen Reformer 40.

[0020] Der Shiftreaktor umfaßt einen oder mehrere Abschnitte (nicht gezeigt). Bei einer Ausführungsform ist ein Hochtemperatur-Shiftabschnitt und ein Niedertemperatur-Shiftabschnitt vorgesehen. Vorzugsweise erfolgt eine Kühlung des Reformatstromes zwischen den Hochtemperatur- und den Niedertemperaturabschnitten. Reformmat, das den Shiftreaktor 50 über Leitung 52 verläßt, tritt in einen PROX-Reaktor 54 für selektive Oxidation ein, in welchem dieses katalytisch mit Sauerstoff in entweder erwärmter Luft, die durch Leitung 56 geliefert wird, oder nicht erwärmter Luft, die durch Leitung 75 geliefert wird, reagiert. Diese Reaktion wird durchgeführt, um im wesentlichen das gesamte oder zumindest den größten Teil des restlichen Kohlenmonoxids ohne Verbrauch übermäßiger Mengen an Wasserstoff in dem PROX-Reaktor 54 zu verbrauchen. Die Luft, die durch Leitung 56 geliefert wird, kommt indirekt von einem Kompressor 90 über einen Wärmetauscher 48, der die Luft auf eine erwünschte Temperatur bis zu 800°C für den Reformer 40 abhängig von den Betriebsbedingungen vorerwärmt. Die PROX-Luft wird durch Leitungen 56 und/oder 75 geliefert, um Luft vorzugsweise bei einer durchschnittlichen Temperatur von etwa 200°C an eine PROX-Einlaßsammlerkammer zu liefern. Bei einer alternativen Ausführungsform wird die PROX-Luftlieferung nicht vorerwärmt und durch Leitung 75 geliefert. Die Soll-PROX-Lufteinlaßtemperatur hängt von Systembedingungen ab. Es kann erwünscht sein, die PROX-Luftversorgung nicht vorzuerwärmen oder sogar zu kühlen.

[0021] Der PROX-Abfluß verläßt den PROX-Reaktor 54 über Leitung 58 und wird durch Wärmetauscher 60 auf eine Temperatur gekühlt, die zum Gebrauch in einem Brennstoffzellenstapel 76 geeignet ist. Eine Kühlung wird vorzugsweise auf eine Temperatur unterhalb etwa 100°C durchgeführt. Gegebenenfalls wird Luft in Leitung 77 in dem Wärmetauscher 93 durch Wärmetauscherfluid in Leitung 96 vorerwärmt. Somit nimmt bei einer Ausführungsform Fluid in Leitung 96 Wärme an, die von dem PROX-Abfluß in Wärmetauscher 60 abgegeben wird, und liefert diese an die Luft in Leitung 77 über Wärmetauscher 93.

[0022] Wie vorher erwähnt wurde, sind in dem Fall, wenn ein einzelnes Bett verwendet wird, drei Hauptreaktionszonen identifizierbar: eine Partialoxidaionszone, eine Dampf-reformierungszone und eine Hochtemperatur-Shiftzone, wobei jede derselben unter Verwendung desselben katalytischen Bettes erfolgen kann. Die Bereiche des Bettes, über denen derartige Reaktionen erfolgen, überlappen sich typischerweise und ändern sich mit sich ändernden Leistungspegeln. Beispielsweise erfolgt bei niedrigem Leistungspegel die Partialoxidation typischerweise an dem sehr vorauslaufenden Rand des katalytischen Bettes und der unterstromige Abschnitt des Bettes wirkt reformierend. Ein noch weiter unterstromiger Abschnitt des Bettes katalysiert eine Hochtemperatur-Shiftreaktion. Bei voller Leistung ist das katalytische Bett bei einer Ausführungsform derart ausgebildet, um eine Partialoxidation und Dampfpreformierung zu erreichen. Bei einer heruntergedrehten Situation arbeitet das unterstromige oder rückwärtige Ende des Bettes als Hochtemperatur-Shift. Dies ist eine natürliche Konstruktionsfolge, da bei einer heruntergedrehten Situation nicht die gesamte Leistungsfähigkeit des Bettes zur Reformierung erforderlich ist. Kurz gesagt wird im Vergleich zu einem Zustand mit

voller Leistung bei dem autothermen Reformer 40 der Partialoxidaionsabschnitt relativ verkürzt und der Hochtemperaturshiftabschnitt relativ größer.

[0023] Beispielfhafte Reaktionstemperaturen des Prozesses können der Literatur entnommen werden und sind hier als Hintergrund zur Information vorgesehen. Die Reaktionen des autothermen Reformers werden bei einer Temperatur von etwa 600°C bis 1000°C durchgeführt, der Hochtemperatur-Shift wird bei einer Temperatur im Bereich von 300 bis 600°C durchgeführt, der Niedertemperatur-Shift wird bei einer Temperatur unterhalb 300°C durchgeführt, die PROX wird bei einer Temperatur von kleiner als der des Shifts durchgeführt, und die Brennstoffzelle arbeitet bei einer Temperatur von kleiner als der des PROX, die für die empfindlichen MEA-Komponenten geeignet ist.

[0024] Luft, die durch Leitung 77 geliefert wird, reagiert in einem Brennstoffzellenstapel 76 mit Reformmat, der den PROX verläßt. Das Reformmat wird durch Leitung 58 an den Brennstoffzellenstapel 76 geliefert. In dem Brennstoffzellenstapel 76 reagiert das wasserstoffreiche Reformmat in Leitung 58 mit Luft, die durch Leitung 77 geliefert wird, in einer elektrochemischen Reaktion in Anwesenheit des Katalysators, wodurch elektrische Energie erzeugt und Wasser als ein Nebenprodukt der Reaktion hergestellt wird.

[0025] Gegebenenfalls wird eine kleine Menge an Luft von Leitung 77 an Reformmat der Leitung 58 über Leitung 79 umgelenkt, um die Wirkungen einer Kohlenmonoxidkontamination des Katalysators in dem Brennstoffzellenstapel 76 zu verringern. Das Reformmat in dem Strom 58 tritt in den Brennstoffzellenstapel zur Reaktion ein und verläßt anschließend den Stapel als ein Anodenabgas oder -austagsgas über Leitung 78. Das Anodenabgas, das den Stapel 76 über Leitung 78 verläßt, wird an einen Brenner 16 zugeführt, an welchem es verbraucht wird, um Wärme zu erzeugen. In Leitung 58 ist ein Umlenkventil 72 angeordnet, das den Stapel beliefert und dazu verwendet wird, das Reformmat, das den PROX verläßt, von dem Brennstoffzellenstapel 76 weg umzulenken, wenn dies erforderlich ist, wie beispielsweise während der Startphase. Das Umlenkventil 72 leitet den PROX-Abfluß (Reformat) in Leitung 78 um. Luft in Leitung 77 kann ebenfalls unter Verwendung eines Ventils 73 umgelenkt werden.

[0026] Vorzugsweise wird Luft an das System über einen Massenflußmesser (MFM) zugeführt und über Kompressor 90 komprimiert. Bei einer Ausführungsform wird die Luftversorgung von Leitung 44 in einem Wärmetauscher 102 vor der Lieferung als das Oxidationsmittel an die Brennstoffzelle durch Leitung 77 gekühlt. Luft, die durch Leitung 77 an den Stapel zugeführt wird und die in dem Stapel nicht vollständig verbraucht wird, verläßt den Stapel als Kathodenabgas in Leitung 95, von wo sie an den Brenner geliefert wird. Ein Umlenkventil 73 ist in der Luftleitung 77 angeordnet, so daß Luft in Leitung 77 durch Leitung 94 um den Stapel 76 herum und an Leitung 95 umgelenkt werden kann. Somit werden Luft und Reformmat um den Stapel 76 herum über Umlenkeinrichtungen 72 und 73 je nach Bedarf herumgeführt.

[0027] Fig. 2 ist eine Seitenansicht im Schnitt eines bevorzugten autothermen Reformers 40, der POX- und Dampfpreformierungsabschnitte umfaßt. Der autotherme Reformer 40 umfaßt ein Metallgehäuse 158, das mit verschiedenen Schichten an Isolierung 161, 163 und 165 ausgekleidet ist. Ein Mattenisolierungsmaterial umfaßt Vermiculit. Der autotherme Reformer 40 weist ein Eingangsende 164 zur Aufnahme von Brennstoff und Luft während der Startphase und zur Aufnahme von Dampf-/Brennstoff- und Luftmischung während des Betriebs des Brennstoffzellensystemes nach der Startphase auf. Der autotherme Reformer 40 weist ein

Auslaßende 166 auf, durch welches heiße Verbrennungsabgase während der Startphase (Aufwärmen) vor einem Normalbetrieb des Brennstoffzellensystemes ausgetragen werden. Das Auslaßende 166 dient dazu, Reformatstrom 46 an den unterstromigen Shiftreaktor 50 während eines Normalbetriebs des Systems zu liefern, wenn Dampf, Brennstoff und Luft während einer normalen Produktion von Reformat geliefert werden. Das Auslaßende 166 umfaßt geeignete Befestigungen und Adapter (nicht gezeigt) zur Lieferung von Reformat stromabwärts zu dem Shiftreaktor 50 und zum Austrag von Verbrennungsabgasen während des Aufwärmzyklus. Ein erstes Bett aus Gasmisch- und -verteilungsschaum 170 ist benachbart des Eingangsendes 164 positioniert. Dieser Abschnitt 170 umfaßt vorzugsweise ein Medium vom Keramikschaumtyp, um als ein Homogenisierungsbereich zur Homogenisierung der Mischung zu wirken, die in den autothermen Reformator eintritt. In diesem Bereich erfolgt eine Mischung oder Homogenisierung des Brennstoffes und der Luft während eines Startes mit magerer Verbrennung. Bei einem Normalbetrieb werden in diesem Bereich Dampf/Brennstoff und Luft gemischt. Bevorzugte Misch- und Gasverteilungsmedien umfassen Keramikschaume, die ein Porositätsprofil von etwa 25 bis 80 Poren pro linearem Inch aufweisen, es können aber auch andere Materialien verwendet werden. Ein elektrisches Heizelement 178 ist unterstromig des Mischabschnittes 170 vorgesehen und dient dazu, Brennstoff/Dampf/Luft, die in den Reformator 40 eintreten, während des Aufwärmzyklus vorzuwärmen. Das Heizelement 178 kann mit einem Katalysator versehen sein und wird durch herkömmliche Mittel elektrisch erregt. Bei einer Alternative wird das elektrische Element dazu verwendet, die Verdampfung von eintretendem Brennstoff zu vervollständigen und/oder die Reaktionen einzuleiten. Ein bevorzugter elektrischer Heizer 178 umfaßt ein stranggepreßtes Metallmonolithwiderstandselement ohne Katalysator. Unterstromig des elektrischen Heizers 178 befindet sich ein anderes Misch- und Verteilungsschaumbett 180. Das Schaumbett 180 dient dazu, die gasförmigen Bestandteile darin weiter zu mischen. Wie bei Fig. 2 ist der Durchmesser des Metallgehäuses 158 nach dem Bett 180 vergrößert. Das Bett 182 umfaßt ein Medium ähnlich zu Bett 180. Das Bett 182 weist eine größere Querschnittsfläche auf, was eine verringerte Gasgeschwindigkeit zur Folge hat. Das Bett 184 ist unterstromig des Bettes 182 angeordnet. Das Bett 184 umfaßt auch ein keramisches Schaummedium, das aber im Vergleich zu Bett 182 eine größere Anzahl von Poren pro linearem Inch aufweist. Somit sieht das Bett 184 ein höheres Geschwindigkeitsprofil vor, um als ein Flammensuppressor zu wirken. Demgemäß verhindert Bett 184 eine Zündung und ein Zurückschlagen von dem unterstromigen POX-Abschnitt.

[0028] Wie oben bereits beschrieben umfaßt das bevorzugte Misch- und Verteilungsmedium Keramikschaume mit einem Porositätsprofil von etwa 25 Poren pro linearem Inch bis etwa 80 Poren pro linearem Inch (ppi), wobei aber auch andere Materialien und Porositätsprofile verwendet werden können. Ein bevorzugtes Mischmedium für die Betten 170, 180 und 182 umfaßt Siliziumcarbidschaum mit einem bevorzugten Porositätsprofil von etwa 25 Poren pro linearem Inch und einer Dicke von etwa einem Inch. Betten mit alternativen Mischmedien umfassen feuerfeste Metallschäume, keramische Pellets, die in einem Durchströmungsbehälter gehalten sind, oder einen Stapel feiner Metall- oder Keramikschrime (beispielsweise etwa 0,001 bis etwa 0,010 Öffnungen pro Inch), wobei die Öffnungen eines Schirmes von den Öffnungen in benachbarten Schirmen versetzt sind, um den gewünschten gewundenen Weg zu schaffen. Das Bett 184 mit Mischmedium kann auch als ein Flammensuppres-

sor dienen, um zu verhindern, daß sich Flammen zurück in Richtung des Eingangsendes 164 ausbreiten können, und kann als ein Mittel dienen, um die Reaktionsmischung zu verteilen. Somit befindet sich Bett 184 in der Nähe des oberen Endes des Bereiches von 25 bis 80 ppi, und die Betten 170, 180 und 182 besitzen weniger ppi als Bett 184.

[0029] Die nächsten unterstromigen Abschnitte des autothermen Rektors 40 umfassen den Partialoxidaionsabschnitt (POX-Abschnitt) 190 und den Dampfpreformerabschnitt 192, die dazu verwendet werden, Kohlenwasserstoffe (Benzin) in Wasserstoff und Kohlenmonoxid umzuwandeln, wie in Fig. 2. Ein bevorzugter POX-Katalysator umfaßt eines oder mehrere Edelmetalle Pt, Rh, Pd, Ir, Os, Au, Ru. Andere Nicht-Edelmetalle oder Kombinationen von Metallen wie beispielsweise Ni und Co können auch verwendet werden. Als Dampfpreformierungskatalysator wird typischerweise ein Edelmetall oder ein Nicht-Edelmetall verwendet. Die Katalysatoren sind typischerweise auf einem keramischen Material und einem Substrat getragen, wie beispielsweise ein Cordierit-Monolith oder ein mit Yttrium stabilisierter und mit Zirkondioxid retikulierter Schaum. In dem Fall eines Schaumes liegt die Porosität in ppi, wie oben ausgedrückt, im Bereich zwischen 10 und 80 ppi. Der unterstromige Shiftreaktor 50 umfaßt typischerweise FeO- und CuZn-Katalysatoren, und der PROX-Katalysator umfaßt typischerweise einen Edelmetallkatalysator.

[0030] Der oben beschriebene autotherme Reaktor 40 wird in einem Betriebsmodus verwendet, der während der Verarbeitung von Kohlenwasserstoff-Brennstoffen eine Kohlenstoffbildung vermeidet. Die Kohlenstoffbildung stellt bei herkömmlichen Reformervorgängen eine erhebliche Schwierigkeit dar. Eine Kohlenstoffbildung während der Dampfpreformierung von höheren Kohlenwasserstoffen (> C6) wird allgemein als unvermeidbar betrachtet. Während eines normalen "Festzustands"-Betriebs eines herkömmlichen Partialoxidaions-/Dampfpreformierungsreaktors wird versucht, die Bedingungen (Temperatur, Gastromzusammensetzung) beizubehalten, so daß die Tendenz zur Bildung von Kohlenstoff verringert ist. Dies ist bei einer reichen Startphase sehr schwierig, und die Vermeidung einer Kohlenstoffbildung ist sehr schwierig und es sind komplexe Steuerungen erforderlich, um die Kohlenstoffbildung zu minimieren. Eine große Schwierigkeit beim Start eines Partialoxidaions-/Dampfpreformierungsreaktors ist, daß man nicht in der Lage ist, den Reaktor in einem vernünftig schnellen Zeitrahmen vorzuwärmen. Somit begünstigt das Gleichgewicht während eines Erwärmens des Dampfpreformierungsreaktors unter Verwendung eines reichen Startes die Kohlenstoffbildung. Fig. 3 zeigt Gleichgewichtsberechnungen für Kohlenstoffbildung als eine Funktion der Temperatur und des Verhältnisses von Dampf/Kohlenstoff $H_2O : C$. In Fig. 3 bezeichnet die Abkürzung m. f. den Begriff Molenbruch. Hier entspricht ein Mol Sauerstoff einem Mol Sauerstoffatomen. Es ist klar, daß bei Temperaturen von kleiner als 600°C für Dampf/Kohlenstoff-Verhältnisse in einem gegebenen Bereich ein Kohlenstoffgleichgewicht vorliegt, das von Null verschieden ist, so daß es im wesentlichen unvermeidbar wird, daß, wenn der Katalysator von einem Kaltstart erwärmt wird, eine Kohlenstoffbildung erfolgt. Nachdem der Reaktor mehrere Male gestartet worden ist, verhindert der Kohlenstoffaufbau, daß der Reaktor wirksam arbeitet, wobei sowohl der Katalysator vergiftet als auch die Strömung verringert wird.

[0031] Wie in Fig. 3 gezeigt ist, ist es wesentlich, einen POX-Reaktor bei relativ hohen Verhältnissen von Sauerstoff zu Kohlenstoff (O/C) zu starten. Dies resultiert in einem relativ hohen adiabatischen Temperaturanstieg, während eine Kohlenstoffabscheidung (RuB) vermieden wird, wenn die

Verhältnisse von Dampf zu Kohlenstoff (H_2O/C) relativ niedriger sind. Es ist vorteilhaft, den POX mit hohem O/C -Verhältnis zu starten, um eine Kohlenstoffbildung (Ruß) zu vermeiden, wenn wenig oder gar kein Wasser verfügbar ist. Der überschüssige Sauerstoff (relativ zur Stöchiometrie) wirkt auch dazu, um Kohlenstoffabscheidungen, die vorher ausgebildet wurden, zu oxidieren. Wie in Fig. 3 gezeigt ist, erreicht, wenn die Temperatur über $700^\circ C$ ansteigt, das Kohlenstoffgleichgewicht für ein Verhältnis von Dampf zu Kohlenstoff, das größer als Eins ist, im wesentlichen Null. Es sei angemerkt, daß das Verhältnis von Dampf zu Kohlenstoff alternativ als H_2O/C oder S/C ausgedrückt wird.

[0032] Somit könnte der Betrieb eines POX/Dampf-Reformers, der Wasserstoff erzeugt, wenn er auf normale Betriebstemperatur erwärmt wird, potentiell erhebliche Kohlen-niveaus (Rußniveaus) erzeugen. Ein Starten des Reaktors unter Bedingungen näher an den stöchiometrischen Bedingungen (höheres O/C) erzeugt einen Temperaturanstieg, der für die Materialien, die in einem derartigen Reaktor verwendet werden, typischerweise zu groß ist ($1200^\circ C$). Die Zeit, die für einen Start eines Brennstoffprozessors für eine Brennstoffzelle eines Fahrzeugs erforderlich ist, ist ein Problem. Daher ist eine Minimierung der Startzeit erwünscht.

[0033] Die Startprozedur für den Partialoxida-tions-/Dampfreformer (autothermen Reformer) der vorliegenden Erfindung vermeidet eine Kohlenstoffbildung und ist für Fahrzeugantriebsanforderungen geeignet. Diese Startstrategie umfaßt einen mageren Verbrennungsprozeß zum Starten des POX/Dampf-Reformers, der einen POX-Abschnitt 190 und einen Reformer-Abschnitt 192 umfaßt. Der POX/Dampf-Reformer wird mager gestartet. Der Begriff mager bezeichnet, daß mehr Luft verwendet wird, als stöchiometrisch erforderlich ist. Wie hier verwendet ist, bezeichnet stöchiometrisch die Menge an Sauerstoff, die erforderlich ist, um den Brennstoff zu oxidieren, wodurch heiße Gase erzeugt werden. Wenn eine Brennstoffzusammensetzung von C_8H_{18} angenommen wird, ist die Reaktion $C_8H_{18} + 12,5O_2 = 8CO_2 + 9H_2O$. Hier beträgt das stöchiometrische Atomverhältnis von Sauerstoff zu Kohlenstoff $O : C$ gleich $25 : 8$. Eine bevorzugte magere Startmischung weist ein $O : C$ von $10 : 1$ auf. Daher wird beträchtlich überschüssiger Sauerstoff und entsprechend überschüssige Luft (Stickstoff plus Sauerstoff) verwendet. Die überschüssige Luft erzeugt eine Verdünnungswirkung, um die Temperatur der heißen Gase unterhalb eines Niveaus zu halten, das die keramischen und/oder katalytischen Materialien schädigen würde. Der Begriff brennstoffreich bedeutet, daß das $O : C$ -Verhältnis kleiner als $25 : 8$ ist. Dieser brennstoffreiche Zustand wird nach einem an Brennstoff mageren Start ausgeführt. Somit liegt die Reaktion oberhalb der Kohlenstoffbildungstemperatur, die in Fig. 3 gezeigt ist, wenn ein reicher Betrieb beginnt.

[0034] Während des Startes erwärmen die heißen Gase die Reaktorkatalysatorbetten in den Abschnitten 190 und 192 und regenerieren gleichzeitig den Katalysator durch Oxidation restlichen Kohlenstoffs vom vorherigen Betrieb. Bei einer Ausführungsform wird nach Erreichen einer geeigneten Temperatur über das gesamte Katalysatorbett ($600-700^\circ C$) die Verbrennung gestoppt. Anschließend wird überschüssige Luft von dem Reaktor vorzugsweise durch Dampf gespült, der von dem Verbrennungsprozeß abgefangen wird. Anschließend wird Brennstoff an den Reaktor gefolgt durch eine geeignete Menge an Luft für einen reichen Betrieb des Reaktors zugeführt. Wenn die Brennstoff-/Wasser-/Luft-Mischung den POX-Katalysator oder eine Zündquelle erreicht, sieht eine Zündung eine reiche Verbrennung vor, um Wasserstoff und CO ohne signifikante Kohlenstoffbildung zu erzeugen.

[0035] Genauer sieht die Erfindung ein Verfahren zum Be-

trieb des POX/SR vor, um Kohlenwasserstoff mit zumindest einem von Wasser und Luft zu reagieren und ein Produkt zu erzeugen, das Wasserstoff umfaßt. Die Erfindung sieht ein Verfahren zum Start und zum Vorwärmen des Reaktors und anschließend zum Betrieb des Reaktors vor, um den wasserstoffreichen Produktstrom zu erzeugen. Der Reaktor weist eine Reaktionskammer mit einem Einlaß und einem Auslaß und eines oder mehrere katalytische Betten auf. Vorzugsweise sind zumindest zwei katalytische Betten vorgesehen. Die beiden Hauptreaktionen: Partialoxidation und Reformierung werden unter Bezugnahme auf eines oder mehrere katalytische Betten beschrieben. Dies ist eine Wahl der Konstruktion. Die Alternativen umfassen ein gestuftes Bett, eines mit gestuften physikalischen Eigenschaften, oder mehrere Betten mit variierenden Konfigurationen, um das Reaktionsprofil nach Bedarf zu steuern. Vorzugsweise umfaßt das erste katalytische Bett 190 einen Katalysator, der auf einem Träger getragen ist und der eine Reaktion mit Sauerstoff selektiv katalysiert. Das zweite katalytische Bett 192 umfaßt einen zweiten Katalysator, der auf einem Träger getragen ist und der eine Reaktion mit Wasser selektiv katalysiert. Das zweite katalytische Bett 192 ist unterstromig bezüglich des Reaktoreinlasses angeordnet. Bei dem Verfahren ist ein erster Strom vorgesehen, der eine magere Brennstoff und Luftmischung umfaßt, die durch den Reaktor zur Erwärmung des Reaktors strömt. Die magere Mischung enthält eine unterstöchiometrische Menge an Brennstoff relativ zu Sauerstoff. Folglich erfolgt eine im wesentlichen vollständige Verbrennung in dem ersten katalytischen Bett 190 des Reaktors, und die heißen Produktgase der Verbrennung werden durch das zweite katalytische Bett 192 getragen, wodurch beide Betten erwärmt werden.

[0036] Vorzugsweise wird nach der mageren Verbrennung eine Dampfspülung durchgeführt. Bei dieser Alternative wird die Lieferung der mageren Mischung beendet und der Reaktor mit Dampf gespült. Anschließend wird die Lieferung von Dampf beendet und eine zweite Reaktionsmischung an den Reaktor geliefert, die eine brennstoffreiche Mischung ist. Diese brennstoffreiche Mischung umfaßt Brennstoff, Luft und Dampf, die innerhalb der beiden katalytischen Betten reagieren, um das wasserstoffreiche Produkt zu erzeugen. Die reiche Mischung umfaßt eine unterstöchiometrische Menge an Sauerstoff relativ zu dem Brennstoff. Der Prozeß wird gegebenenfalls bei nachfolgendem Start auf Grundlage der Bedingungen verwendet. Wenn das Katalysatorbett bei einem heißen Neustart warm ist, ist die magere Verbrennung nicht erforderlich.

[0037] Bei einer anderen Alternative wird nach der Lieferung der mageren Mischung und deren Reaktion zur Erwärmung des Reaktors das Brennstoff/Luft-Verhältnis unmittelbar eingestellt, um die brennstoffreiche Mischung begleitet von der Lieferung von Dampf vorzusehen. Bei einer noch weiteren Alternative wird die Lieferung der mageren Mischung beendet, der Dampf wird zur Spülung des Reaktors geliefert und anschließend wird die Lieferung von Dampf fortgesetzt, während der Brennstoff und die Luft geliefert werden, um die brennstoffreiche Mischung zu bilden.

[0038] Um die magere Verbrennung einzuleiten, ist es bevorzugt, zunächst die Luftversorgung zu starten und dann den Brennstoff hinzuzufügen. Um den brennstoffreichen Betrieb zu beginnen, ist es bevorzugt, in der folgenden Liefersequenz Dampf, Brennstoff und anschließend Luft zu starten. Die Reihenfolge kann auf Grundlage von Kriterien ausgewählt werden, wie beispielsweise Prozeßsteuerung und Katalysatorcharakter.

[0039] Die magere und die reiche Verbrennung kann auf eine Vielzahl von Wegen an einem Katalysator als eine Flamme oder eine Kombination aus einer Flamme für mage-

ren Start und Katalysator für reichen Betrieb erfolgen. Dies erlaubt eine einfache Flammenzündung oder eine Katalysatorzündung. Die Katalysatorzündung umfaßt optional dazu einen bei niedriger Temperatur anspringenden Katalysator oder einen elektrisch beheizten Katalysator.

[0040] Bei dem Start mit magerer Verbrennung ist es möglich, die Temperatur der Reaktion durch Änderung des Luft/Brennstoff-Verhältnisses zu steuern. Wenn der Katalysator unterstromig der Reaktion erwärmt wird, wird Kohlenstoff durch den überschüssigen Sauerstoff in der Luft verbrannt, wodurch das Katalysatorbett regeneriert und jeglicher Restkohlenstoff entfernt wird. Kohlenstoff wird typischerweise bei etwa 500 bis etwa 600°C oxidiert. Da der mager Start überschüssigen Sauerstoff umfaßt, existiert keine Kohlenstoffbildung, da das Gleichgewicht der Kohlenstoffbildung Null ist, sogar, obwohl der Katalysator beim Start kalt ist. Der Reaktor, der sich bei magerem Modus auf die erforderliche Temperatur für reichen Betrieb erwärmt, ist leichter zu steuern und kann schneller sein, als, wenn er von dem Start weg mit einem reichen Modus läuft. Dies ist darauf zurückzuführen, daß bei magerem Start die Reaktortemperatur nur durch die Gesamtmenge der Luftströmung durch die Reaktorkatalysatorabschnitte begrenzt ist. Das innere Reaktionsströmungsvolumen (Porenvolumen) ist durch das darin enthaltene Katalysatormaterial definiert. Bei einem Szenario mit reichem Start besteht die Beschränkung jedoch darin, wie viel nicht umgewandelte Kohlenwasserstoffe (KW) der Rest des Brennstoffprozessors 16 aufnehmen kann.

[0041] Ein magerer Start des Reaktors erfordert, daß die Katalysatoren entweder nicht luftempfindlich sind oder in der Lage sind, nach einer Oxidation während einer mageren Verbrennung mit voller Aktivität rückreduziert werden zu können. Vorzugsweise sind die Katalysatoren des POX/Dampf-Reformers Edelmetallkatalysatoren. Pt/Rh ist für den POX auch verwendbar. Es ist gezeigt worden, daß Rh ein aktiver Dampfreformierungskatalysator ist. Der überschüssige Sauerstoff könnte mit dem POX-Abgas an den Brenner zugeführt werden, und es könnte weiterer Brennstoff dem Brenner hinzugefügt werden, wodurch der gesamte verfügbare Sauerstoff verwendet wird. Das Ergebnis ist eine Verringerung der Kompressorarbeit. Dies findet statt, da die Partialoxidation beim Start mager abläuft, so daß das Abgas Sauerstoff wie auch Brennernebenprodukte enthält. Dieser Sauerstoff von der Reaktion bei magerer Verbrennung in dem Reformer 40 ist in dem Brenner über Ventil 100 geliefert wiederverwendbar.

[0042] Fig. 4 zeigt das Anspringen eines POX/Dampf-Reformerreaktors in kleinem Umfang unter mageren Bedingungen ($O/C = 10$, Leistungspegel = 1,2 kW) nach einem Vorwärmen des Partialoxidentskatalysators auf 350°C. TC6 ist ein Thermoelement vom Typ K, das gerade nach dem Partialoxidentskatalysatorbett in Abschnitt 190 angeordnet ist. Das unterstromige Thermoelement TC9 ist in dem Beginn des Dampfreformierungsbettes angeordnet. Das Thermoelement TC6 ist nach dem POX angeordnet und TC9 ist nach dem Misch-Verteilungs-Schaum des Reformereinlasses angeordnet. Fig. 4 zeigt das Anspringen der POX-Reaktion unter mageren Bedingungen ohne Verwendung eines elektrischen Katalysatorheizers. Das Diagramm zeigt in der Zeit von 250 Sekunden bis 475 Sekunden eine magere Zündverbrennung. Dieses Diagramm zeigt, daß der Prozeß richtig funktioniert, aber der Wärme- und Massentransport für diesen Test nicht optimal war, der unter manuellen Steuerbedingungen betrieben wurde. Dieser Test zeigt die Durchführbarkeit und in Zusammenhang mit Fig. 3 die Vorteile des Verfahrens der Erfindung.

[0043] Fig. 5 zeigt ein Anspringen eines POX/Dampf-Re-

formerreaktors in vollem Umfang unter mageren Bedingungen ($O/C = 10$, Leistungspegel 6,3 kW). In diesem Fall wird ein elektrischer Heizer ähnlich elektrisch beheizten Katalysatoren, die für katalytische Wandler entwickelt sind, verwendet, um die Einlaßgase zu dem POX zur Einleitung des Anspringens des Reaktors vorzuwärmen. Dies ist schneller, als das Vorgehen, das in Fig. 4 gezeigt ist. TC5 ist ein Thermoelement gerade nach dem elektrischen Heizer 178. Das Thermoelement TC7 ist in dem Reformer 40 nach dem POX-Abschnitt 190 angeordnet, und das Thermoelement TC8 ist in dem Reformierungsabschnitt 192 von Fig. 2 angeordnet.

[0044] Fig. 5 zeigt, daß der elektrische Heizer nur für eine kurze Zeitperiode erforderlich ist, um ein Anspringen des POX-Katalysators zu erreichen. Die Anspringszeit wird unter Verwendung des elektrisch beheizten Katalysators verringert. Dies zeigt auch die Konstruktion des Reaktors zur Anpassung der Raumgeschwindigkeit bei magerer Verbrennung und normaler Betriebsparameter der Raumgeschwindigkeit bei brennstoffreichen Betriebsbedingungen. Dies wird durch die stabile Verbrennung gezeigt, die für 10 Minuten erfolgt ist, wie in Fig. 5 gezeigt ist. Die Temperaturänderungen sind hauptsächlich auf die manuelle Steuerung dieses Beispiels zurückzuführen.

[0045] Fig. 6 zeigt einen Reaktor mit POX/Dampf-Reformer, der von einem mageren Betrieb zu einem reichen Betrieb schaltet. Zum Zeitpunkt = 2410 Sekunden wird der Brennstoff zu dem Reaktor abgeschaltet, und die Temperatur des Reaktors beginnt abzufallen. Bei Zeitpunkt 2420 Sekunden wird die Luft abgeschaltet, und Dampf wird dazu verwendet, das Reaktorvolumen von Luft beginnend bei $t = 2420$ Sekunden zu spülen. Bei $t = 2490$ Sekunden werden Brennstoff und Luft dem Reaktor mit einem O/C von 1,0 wieder hinzugefügt, um den POX wieder anspringen zu lassen. An diesem Punkt springt der POX wieder an und steigt auf die normale Partialoxidationstemperatur von etwa 900°C. Fig. 6 zeigt den Prozeß einer Betriebsfolge von tatsächlicher magerer Verbrennung, Dampfspülung und reicher Verbrennung. Das Thermoelement TC7 stellt die Temperatur des POX-Katalysators dar, an dem bei magerer Verbrennung die Verbrennung erfolgt, und die Wärme der Verbrennung wird stromabwärts zu dem Reformer transportiert, an dem die Temperatur mit TC6 und TC8 gemessen wird. Während der Dampfspülung ist es offensichtlich, daß die Temperatur abfällt, wenn keine Reaktion stattfindet. Da dieser Test manuell durchgeführt wurde, war die Dauer der Dampfspülung relativ lang. Nach Einführung des Brennstoffes und der Luft zusätzlich zu dem Dampf bei Zeitpunkt 2480 Sekunden ist es offensichtlich, daß die Reaktion beginnt und sich bei etwa 900°C stabilisiert. Es ist offensichtlich, daß die Reformertemperaturen nahe an dem POX-Auslaß liegen, da das Verhältnis von Sauerstoff zu Kohlenstoff in etwa gleich Eins ist, wenn eine Dampfreformierung nicht endotherm abläuft.

[0046] Die Erfindung sieht die Vorteile der Beseitigung einer Kohlenstoffbildung während der Startperiode des POX/SR-Reaktors vor. Ein zusätzlicher Vorteil ist, daß der Katalysator jedesmal regeneriert wird, wenn der Reaktor von einem Kaltstart zu seiner Festzustandsbetriebstemperatur mittels des Startes mit magerer Verbrennung gemäß der Erfindung gestartet wird. Die Vorerwärmung des Reaktors durch das Verfahren der Erfindung ist vorzugsweise mit einem nicht reduzierenden/oxidierenden Dampfreformierungskatalysator kombiniert, wie beispielsweise einem Edelmetall, beispielsweise Rh, Pt. Bei der Alternative ist dieser an einen Reaktor anpaßbar, der mit einer Temperatursteuerung ausgestattet ist, um ein reduziertes Nickel-Nickel-Oxid exotherm zu steuern. Wie gesehen werden kann, sieht

die Erfindung den Vorteil der Erwärmung der Katalysatorbetten und rechtzeitigen Regenerierung der Betten in einem Reformier im wesentlichen gleichzeitig vor. Durch das Verfahren der Erfindung erfolgt die Änderung von dem mageren Zustand zu dem reichen Zustand, ohne daß der Reaktor einer stöchiometrischen Mischung von Brennstoff und Luft ausgesetzt ist. Daher besteht ein Vorteil darin, daß der POX während der Spülung oberhalb 600°C verbleibt, wodurch ein Anspringen für den reichen Modus so bald erfolgt, wie die Brennstoff/Luft-Mischung des brennstoffreichen Modus mit dem Katalysator in Kontakt tritt. Es wird kein Kohlenstoff in diesem Zustand abgeschieden, da die Temperatur derart ist, daß eine Kohlenstoffbildung vermieden wird.

[0047] Zusammengefaßt sieht die vorliegende Erfindung bei einem Aspekt ein Verfahren zum Betrieb eines Brennstoffzellensystemes vor. Das System umfaßt einen Reaktor mit einem oder mehreren katalytischen Betten und wird mit einem Kohlenwasserstoff-Brennstoff zusammen mit Luft und Dampf beschickt. Wenn mehr als ein katalytisches Bett vorhanden ist, werden derartige katalytische Betten vorzugsweise nacheinander angeordnet, so daß der Auslaß von einem Bett in den Einlaß des nächsten Bettes führt. Die katalytischen Betten befinden sich in Bereichen, an denen Reaktionen unter dem Kohlenwasserstoff, Luft und Dampf innerhalb des Reaktors katalysiert werden. Das Verfahren umfaßt die Lieferung eines Stromes einer Mischung aus Brennstoff und Luft an den Reaktor, die mager ist. Die Mischung ist dann mager, wenn sie eine Überschußmenge an Sauerstoff relativ zu der stöchiometrischen Menge besitzt, die zur Reaktion mit dem Brennstoff erforderlich ist. Die Reaktionen, die mit der mageren Mischung erfolgen, erwärmt den Reaktor. Wenn mehr als ein katalytisches Bett vorhanden ist, können die heißen Gase, die von einem katalytischen Bett erzeugt werden, dazu verwendet werden, andere katalytische Betten zu erwärmen. Nach einer ausreichenden Erwärmung des Reaktors durch die magere Mischung wird ein brennstoffreicher Strom an den Reaktor geführt. Diese brennstoffreiche Mischung umfaßt Brennstoff, Luft und Wasser in der Form von Dampf. Die Mischung ist dann reich, wenn Brennstoff in einer Überschußmenge relativ zu der Menge an Sauerstoff für eine stöchiometrische Reaktion zugeführt wird. Die Reaktionen des brennstoffreichen Stromes erzeugen ein Produkt, das Wasserstoff (H_2) umfaßt.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Betrieb einer Vorrichtung, um einen Kohlenwasserstoff-Brennstoff mit zumindest einem von Wasser und Luft zu reagieren und ein Produkt, das Wasserstoff umfaßt, zu erzeugen, wobei das Verfahren umfaßt, daß:
 - (a) ein Reaktor vorgesehen wird, der eine Reaktionskammer mit einem Einlaß und einem Auslaß definiert und eines oder mehrere katalytische Betten umfaßt, die einen Katalysator umfassen, der auf einem Träger getragen ist und Reaktionen in dem Reaktor katalysiert;
 - (b) ein erster Strom mit einer mageren Mischung aus Brennstoff und Luft an und durch den Reaktor geliefert wird, wobei die magere Mischung eine unterstöchiometrische Menge an Brennstoff relativ zu Sauerstoff enthält;
 - (c) die magere Mischung in dem Reaktor reagiert wird, um das eine oder die mehreren katalytischen Betten zu erwärmen;
 - (d) ein zweiter Strom, der eine brennstoffreiche Mischung aufweist, die Brennstoff, Luft und Dampf umfaßt, an und durch den Reaktor gelie-

fert wird, wobei die reiche Mischung eine unterstöchiometrische Menge an Sauerstoff relativ zu dem Brennstoff enthält;

(e) die reiche Mischung in dem Reaktor reagiert wird, um ein Produkt zu erzeugen, das Wasserstoff (H_2) umfaßt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei zwischen den Schritten (c) und (d) der weitere Schritt vorgesehen ist, daß eine Lieferung der mageren Mischung beendet und der Reaktor anschließend mit Dampf gespült wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei der Schritt (d) dadurch ausgeführt wird, daß die Versorgung des Dampfes beibehalten wird und anschließend dazu der Brennstoff und Luft hinzugefügt wird, um die brennstoffreiche Mischung des zweiten Stromes zu bilden.
4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei Schritt (d) ferner umfaßt, daß die Menge an Brennstoff und Luft relativ zueinander in dem ersten Strom eingestellt wird und Dampf zu dem ersten Strom hinzugefügt wird, um den zweiten Strom zu bilden.
5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei ferner nach Schritt (e) die weiteren Schritte vorgesehen sind, daß die Lieferung des Dampfes in dem zweiten Strom beendet wird und die Menge an Brennstoff und Luft relativ zueinander in dem zweiten Strom eingestellt wird, um die magere Brennstoff und Luftmischung des ersten Stromes zu bilden, und die Schritte (b) bis (e) in der Reihenfolge wiederholt werden.
6. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das eine oder die mehreren katalytischen Betten erste und zweite katalytische Betten umfassen, die in Folge zwischen dem Einlaß und dem Auslaß angeordnet sind, und Schritt (c) ferner umfaßt, daß der Brennstoff mit Sauerstoff in dem ersten katalytischen Bett reagiert, um heiße Gase zur Erhitzung des ersten katalytischen Bettes zu bilden, und anschließend die heißen Gase durch das zweite katalytische Bett geführt werden, um das zweite katalytische Bett zu erhitzen.
7. Verfahren nach Anspruch 1, wobei nach Schritt (e) ferner die weiteren Schritte vorgesehen sind, daß die Lieferung der brennstoffreichen Mischung intermittierend unterbrochen wird und anschließend die Schritte (b) bis (e) in der Reihenfolge wiederholt werden.
8. Verfahren nach Anspruch 1, wobei vor Schritt (b) Luft an den Reaktor geliefert wird und Schritt (b) durch Zusatz von Brennstoff an die Luft durchgeführt wird, um die magere Mischung zu bilden.
9. Verfahren nach Anspruch 1, wobei zwischen den Schritten (c) und (d) der weitere Schritt vorgesehen ist, die Lieferung der mageren Mischung zu beenden und anschließend Dampf an den Reaktor zu liefern, und Schritt (d) durch Lieferung von Dampf und anschließendem Einführen von Brennstoff und dann Luft durchgeführt wird, um die brennstoffreiche Mischung zu bilden.
10. Verfahren zum Betrieb einer Vorrichtung, um Kohlenwasserstoff mit zumindest einem aus Wasser und Luft zu reagieren, um ein Produkt, das Wasserstoff umfaßt, zu erzeugen, wobei das Verfahren umfaßt, daß:
 - (a) ein Reaktor vorgesehen wird, der eine Reaktionskammer mit einem Einlaß und einem Auslaß und zumindest zwei katalytischen Betten definiert, wobei das erste katalytische Bett einen ersten Katalysator umfaßt, der auf einem Träger getragen ist und eine Reaktion mit Sauerstoff selektiv katalysiert, und ein zweites katalytisches Bett einen zweiten Katalysator umfaßt, der auf einem Träger getragen ist und eine Reaktion mit Wasser

selektiv katalysiert;

(b) ein erster Strom mit einer mageren Mischung aus Brennstoff und Luft an und durch den Reaktor geliefert wird, wobei die magere Mischung eine unterstöchiometrische Menge an Brennstoff relativ zu Sauerstoff umfaßt; 5

(c) die magere Mischung in dem Reaktor zur Erwärmung der ersten und zweiten Betten reagiert wird;

(d) ein zweiter Strom, der eine brennstoffreiche Mischung mit Brennstoff, Luft und Dampf umfaßt, an und durch den Reaktor geliefert wird, wobei die reiche Mischung eine unterstöchiometrische Menge an Sauerstoff relativ zu dem Brennstoff umfaßt; 15

(e) die reiche Mischung in dem Reaktor reagiert wird, um ein Produkt zu erzeugen, das Wasserstoff (H_2) umfaßt.

Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

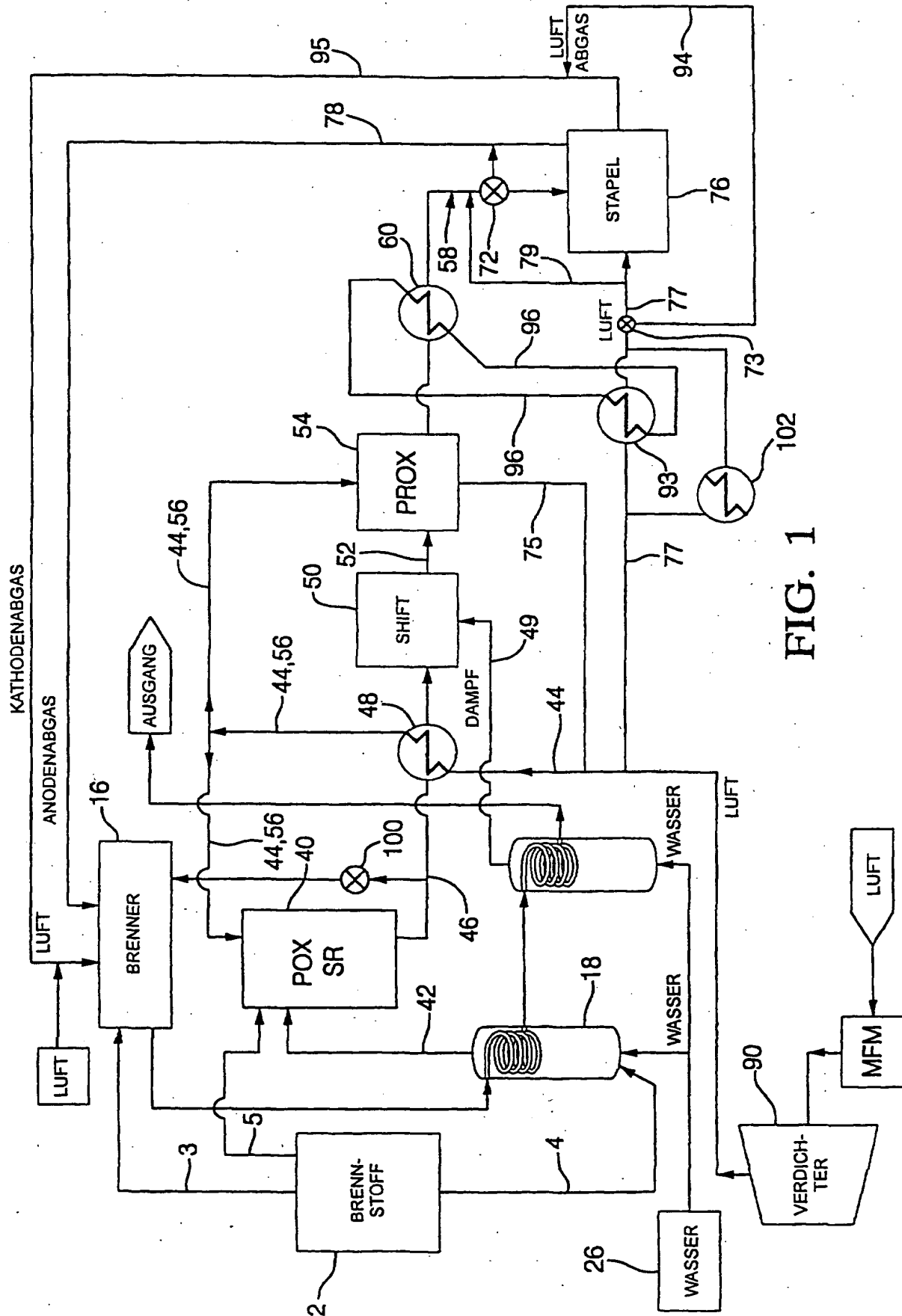


FIG. 1

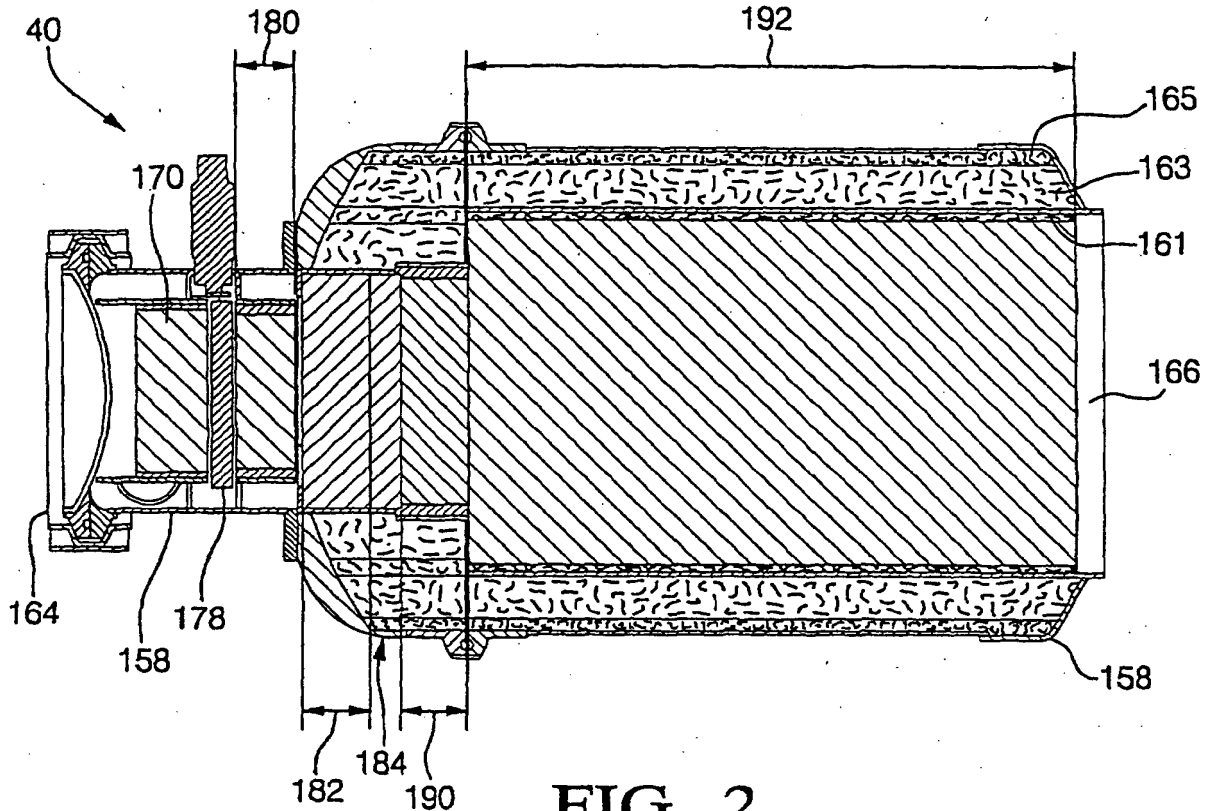


FIG. 2

KOHLENSTOFFBILDUNG ALS EINE FUNKTION DES VERHÄLTNISSES VON DAMPF/KOHLENSTOFF

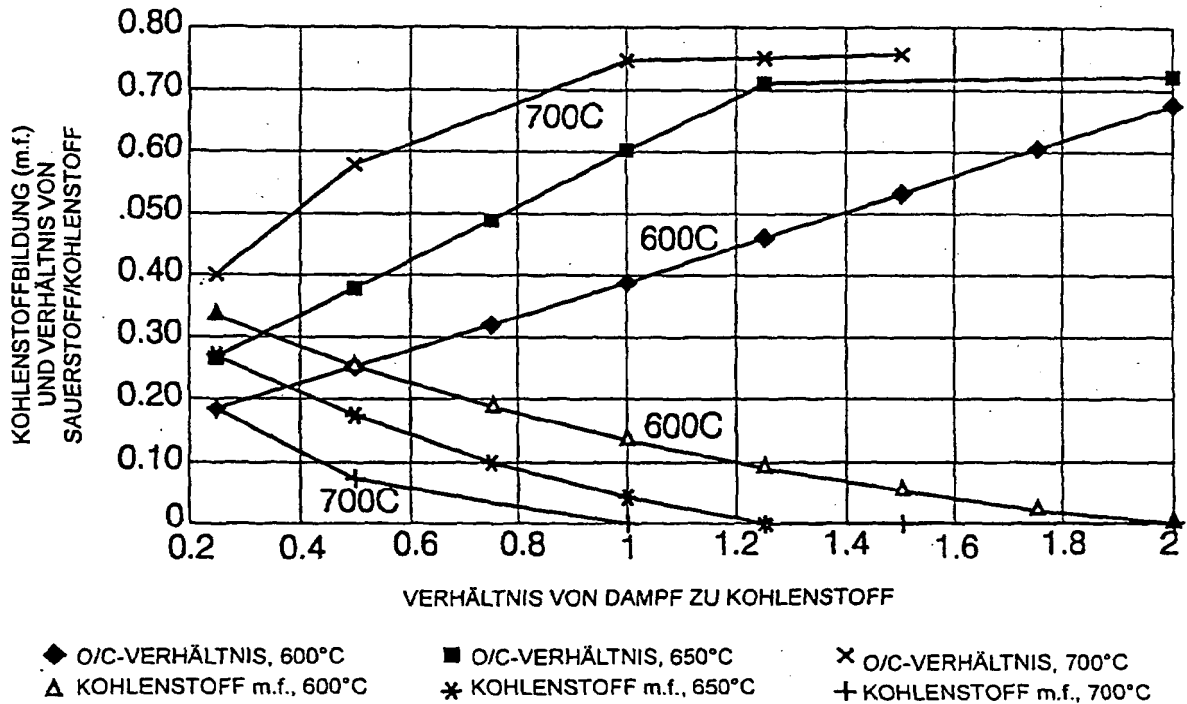


FIG. 3

MAGERER START DES PARTIALOXIDATIONSREAKTORS

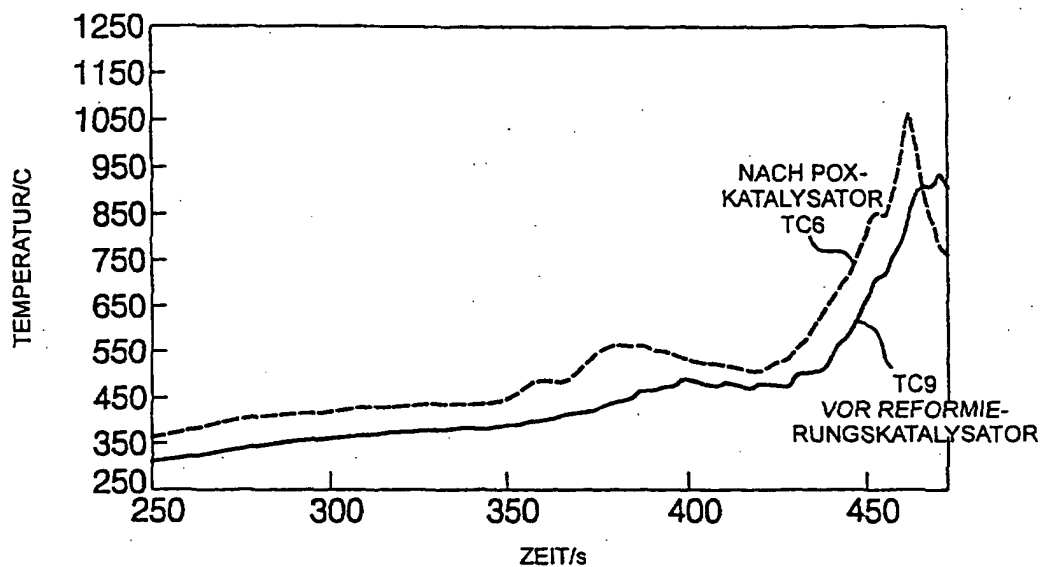


FIG. 4

MAGERER START DES PARTIALOXIDATIONSREAKTORS

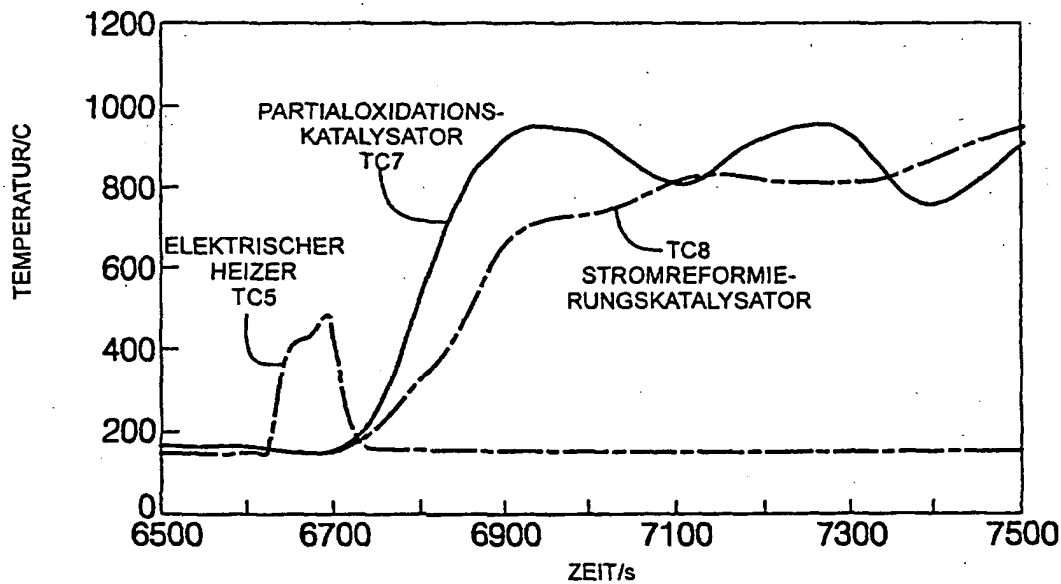


FIG. 5

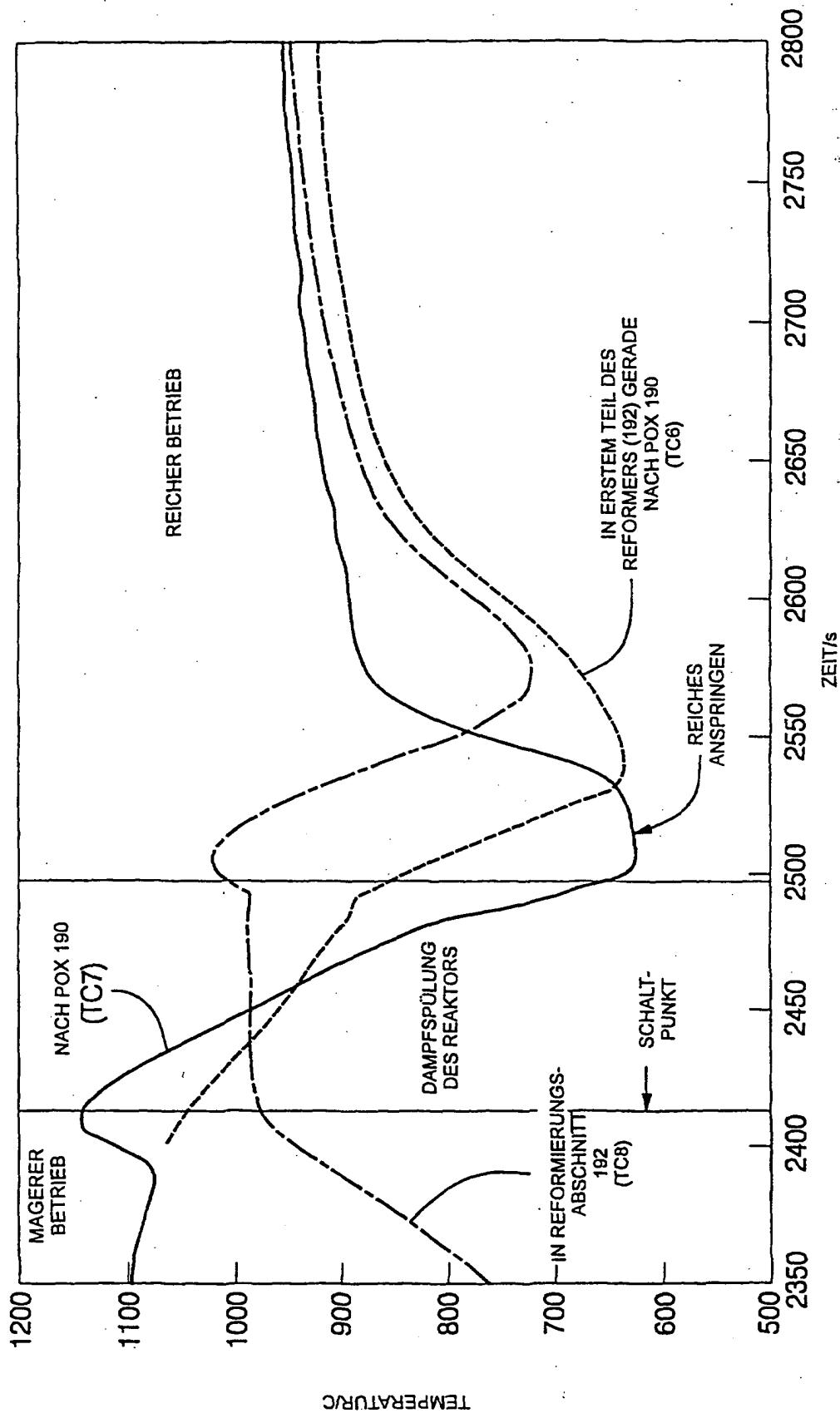


FIG. 6